

LATVIJAS MINERĀLĀS IZEJVIELAS EKO-KERAMIKAS IZSTRĀDEI

GAIDA SEDMALE^{1*}, MĀRIS RUNDĀNS², MĀRTIŅŠ RANDERS³,
INGUNDA ŠPERBERGA⁴, ANDRIS CIMMERS⁵

¹⁻⁵ Rīgas Tehniskā universitāte, Silikātu materiālu institūts, Latvija

Kopsavilkums. Darbā dots ieskats par iespējām izmantot Latvijas minerālās izejvielas kā bāzi vai piedevu keramikas materiālu (eko-materiālu) izstrādei ar dažādu pielietojuma aspektu, to skaitā parādīt iespēju šo materiālu ieguves tehnoloģisko procesu optimizēšanai virzībā uz to apdedzināšanas temperatūras samazināšanu, līdz ar to reducējot kaitīgu gāzveida izmešu nonākšanu vidē. Parādīti darbu rezultāti laika periodā no 2007. g. līdz 2017. g. Tiek apskatīti un analizēti sekojoši pētījumi:

- neapstrādāta māla pielietojuma atkritumu deponēšanas vietu noblīvēšanai;
- daļēji dehidratizēta māla pielietojuma Cr³⁺, Cr⁶⁺, Zn²⁺ un Cu⁺ jonu sorbcijai, kas veidojas galvanisko procesu notekūdeņos; poru saturošas augsttemperatūras keramikas izstrāde no jauktiem izejvielu maisījumiem, kas nodrošina pietiekamu gāzveida fāzes izveidošanos keramikas apdedzināšanas procesā, veidojot poras, lai pielietotu par filtrēšanas/attīrīšanas materiālu;
- illīta māla piedevu izmantošana, lai pazeminātu augsttemperatūras blīvas keramikas saķepināšanas/apdedzināšanas temperatūru, iegūstot ilgstiprīgu mehāniski un termiski izturīgu produktu; kā arī tehnoloģiskie procesi, kas nodrošina porainas, siltumu izolējošas keramikas materiāla ieguvu pie pazeminātām temperatūrām (ģeopolimēru metode).

Atslēgas vārdi – atkritumu deponēšana, jonu sorbcija, termiskā trieciena izturība, kordierīta keramika.

I. Ievads

Jau pirms 200 gadiem sakarā ar rūpniecības attīstību, it sevišķi rietumu pasaulē, vienlaicīgi sākās pieaugošs apdraudējums dabai un cilvēku veselībai. Tādēļ aktuāls kļūst jautājums par arvien pieaugošā

* Korespondējošais autors.
E-pasts: gaida-maruta.sedmale@rtu.lv

piesārņojuma samazināšanu vai novēršanu. Tikai aptuveni pirms 50 gadiem visa veida piesārņojums sāka tikt uztverts ne vien kā lokāla, bet arī kā globāla problēma [1]. Vēl divdesmitā gadsimta astoņdesmitajos gados viens no svarīgākajiem dabas aizsardzības tematiem bija skābais lietus, kam par iemeslu bija SO₂ izmeši atmosfērā, ko veidoja galvenokārt akmeņogļu sadegšanas produkti. Vēlāk, attīstoties plašai auto izmantošanai, piesārņojums saistījās ar NO_x gāzu emisiju. Šodien šīs problēmas visumā ir atrisinātas. Piemēram, auto izplūdes gāzes tiek attīrītas, pilnveidojot to sadegšanas procesu, kā arī izmantojot filtrus un katalizatorus.

Šobrīd aktualitāti iegūst enerģijas resursu izsīkums, kā arī klimata izmaiņas CO₂ izmešu rezultātā. Līdz ar to svarīgs ir jautājums par alternatīviem enerģijas avotiem, piemēram, saules enerģijas, atkritumu izmantošana u. c. Šajā aspektā zinātniskajā literatūrā ir pietiekami daudz publikāciju par tā sauktajiem eko-materiāliem, kurus autors [2] iedala trijās lielās grupās:

- funkcionālie (piesārņojuma novēršanai, alternatīvas toksiskām vielām, CO₂ sorbenti),
- enerģiju taupoši materiāli (materiāli atkritumu pārstrādei, materiāli "zaļām" enerģijas sistēmām),
- sociāli-ekoloģiskie materiāli (viegli reciklējami, dabai draudzīgi materiāli).

Savukārt autors [3] raksta, ka kritērijiem, kas nosaka dotā materiāla piederību eko-materiālu grupai, tiek izvirzīti četri nosacījumi:

- augsta eko-efektivitāte, lai sniegtu sabiedrībai ilgtspējīgu nodrošinājumu,
- augsta eko-efektivitāte tiek realizēta optimāli kombinējot dabas aizsardzības, resursu un tehnikās lietderības aspektus saistībā ar dzīves ciklu,
- it sevišķi eko-materiālam ir jāasociējas ar minimālu risku attiecībā uz veselību, minimālu dabai kaitīgu izmešu veidošanu, minimālu dabas noplicināšanu un optimālu fizikālu un tehnisku īpašību nodrošinājumu, tas ir, katram izstrādātam konkrētam eko-materiālam visā tā dzīves ciklā jāatbilst dabas aizsardzības, resursu, sociāliem, sabiedrības un ekonomiskiem aspektiem.

Ņemot vērā augstāk minēto, eko-keramikas materiāli no pārējiem atšķiras ar temperatūras izturības stabilitāti oksidējošā atmosfērā vai citos ļoti skarbos dabas apstākļos. Bez tam keramikas materiāliem piemīt daudz funkcionālu īpašību, piemēram, spēja akumulēt radioaktīvos atkritumus to uzglabāšanas vietās, spēja filtrēt (attīrīt) dīzeļdegvielas sadegšanas produktus dīzeļdzinējos, uzlabot ūdens kvalitāti, to attīrot no dažāda veida piemaisījumiem, u. c. Tikai keramikas eko-materiāliem vien ik gadus ir veltīts vairāk nekā tūkstoš publicāciju [3].

Šī darba mērķis ir dot ieskatu par iespējām izmantot Latvijā plaši izplatītās mālu iegulas (arī dolomītu) gan kā bāzi, gan kā piedevu keramikas materiālu (eko-materiālu) izstrādei ar dažādu pielietošanas aspektu, kā arī uzlabot šo materiālu ieguves tehnoloģisko procesu virzībā uz to apdedzināšanas temperatūras samazināšanu, līdz ar to reducējot kaitīgu gāzveida izmešu nonākšanu vidē.

Šajā nolūkā laika periodā no 2007. g. līdz 2017. g. ir apskatīti:

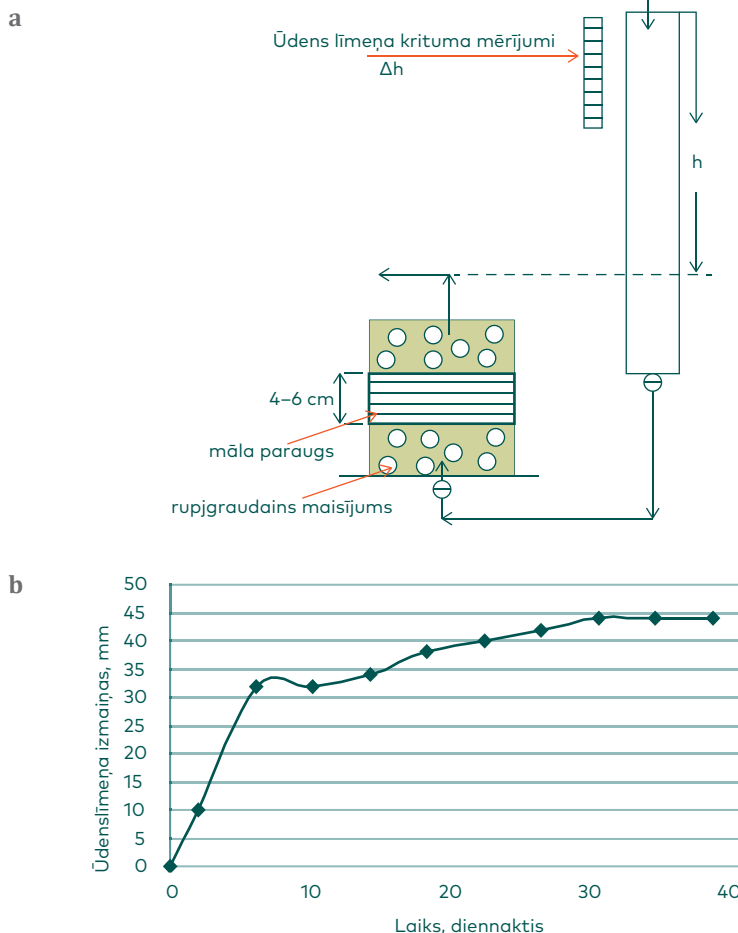
- neapstrādāta māla pielietošana atkritumu deponēšanas vietu noblīvēšanai;
- daļēji dehidratizēta māla pielietošana Cr^{3+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} un Cu^{2+} jonu sorbcijai, kas izveidojas, piemēram, galvaniskos procesos;
- poras saturošas augsttemperatūras keramikas izstrāde no jauktiem izejvielu maisījumiem, kas nodrošina pietiekamu gāzveida fāzes izveidošanos keramikas apdedzināšanas procesā un akumulēšanos keramikas matricā, veidojot poras. Šos materiālus plānots pielietot kā filtrēšanas/attīrīšanas materiālus (piemēram, atejošo dūmgāzu, metālu kausējumu attīrīšanai u. c.);
- dabas minerālo izejvielu – illītu māla piedevu izmantošana, lai pazeminātu augsttemperatūras blīvas keramikas saķepināšanas/apdedzināšanas temperatūru, līdz ar to samazinot gāzveida produktu (galvenokārt CO_2) akumulēšanos atmosfērā un iegūstot ilgspējīgu, mehāniski un termiski izturīgu produktu;
- tehnoloģiskie procesi, kas nodrošina porainas, siltumu izolējošas keramikas ieguvu pie pazeminātām temperatūrām (ģeopolimēru metode).

II. Māla pielietošana eko-sistēmās

A. Atkritumu deponēšanas vietu noblīvēšana

Lai veidotu māla slāni atkritumu deponēšanas vietās, tiek izmantoti mazāk kvalitatīvi devona virsējie māla slāņi no Kupravas atradnes, kas satur neredz paaugstinātu smilšaino frakciju. Dominējošā īpašība, kurai jāpiemīt mālam, šajā gadījumā ir caurlaidība attiecībā uz lietus ūdeņiem, kura noteikta pēc DIN 18 130 vienkāršotā caurlaidības noteikšanas iekārtā. Saskaņā ar norādītām normām un tajās doto caurlaidības aprēķināšanas formulu kā izejas dati tiek pielietoti šādi mālus raksturojoši lielumi: blīvums, mālu masas mitruma saturs pirms un pēc mērījuma, parauga šķērsgriezuma laukums, ūdens līmeņa samazinājums laika vienībā [6], [7].

Atkritumu deponēšanas vietās parasti pielieto vairākslāņu pārklājumu gan no virspuses, gan no apakšpuses, kas norobežo atkritumus no gaisa aģentu (lietus ūdens, gaisa gāzveida sastāvdaļu, kā piemēram,



1. att. Caurleidības noteikšanas iekārtas shēma (a) un Kupravas mālu ūdens caurlaidības mērījumi 40 diennakšu laika periodā (b).

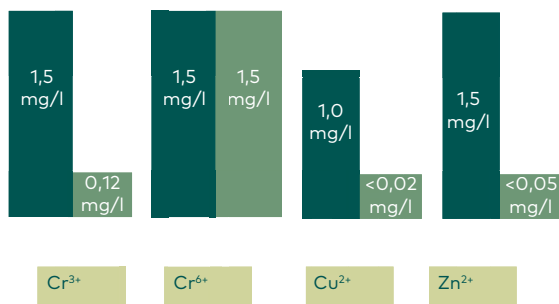
skābekļa u. c.) piekļūšanas, kas veicina sadalīšanās produktu izdalīšanos un nokļūšanu apkārtējā vidē. Viens no būtiskām šādu daudzslāņu pārklājumu sastāvdaļām ir māla slānis, kura biezums svārstās caurmērā no 0,3 m līdz 0,6 m. Šādu klājumu veido vietās, kur tiks deponēti atkritumi, lai nepieļautu sadalīšanās produktu iekļūšanu augsnē, kā arī atkritumu izgāztuves virspusē pēc atkritumu vietas aizpildīšanas. Parasti šim nolūkam mēdz izmantot mazāk kvalitatīvus māla slāņus. Dominējošā īpašība (kā atzīmēts augstāk), kuru šajā gadījumā uzstāda mālam ir tā caurlaidība attiecībā uz lietus ūdeņiem. Ir pielietota vienkāršota caurlaidības

noteikšanas iekārta, kuras shematisks attēlojums dots 1. a att. Ūdens līmeņa izmaiņas, pielietojot Kupravas karjera māla virsējos slāņus 40 diennakšu laikā parādītas 1. b att. Redzams, ka jau pēc 40 diennaktīm ūdens līmeņa kritums stabilizējas, kas nozīmē to, ka māli ir ‘uzbrieduši’ un līdz ar to pietiekami noblīvējuši ūdens caurteci. Kopumā šis ūdens līmeņa kritums ir niecīgs. Saskaņā ar standartā doto aprēķina formulu šo mālu ūdens līmeņa izmaiņas dotajam mērījumam ir $1,30 \cdot 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, kas atbilst un ir zemākas par norādītajām normām.

B. Mālu pielietojums kaitīgo jonu sorbcijai

Šim nolūkam izmantoti aktivizēti (dehidratizēti pie 700 °C) Kupravas mālu paraugi, kuriem pārbaudīta spēja sorbēt Cr^{3+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} un Zn^{2+} jonus no piesārņotiem ūdeņiem pēc galvanizācijas procesa. Rezultāti ir parādīti 2. att.

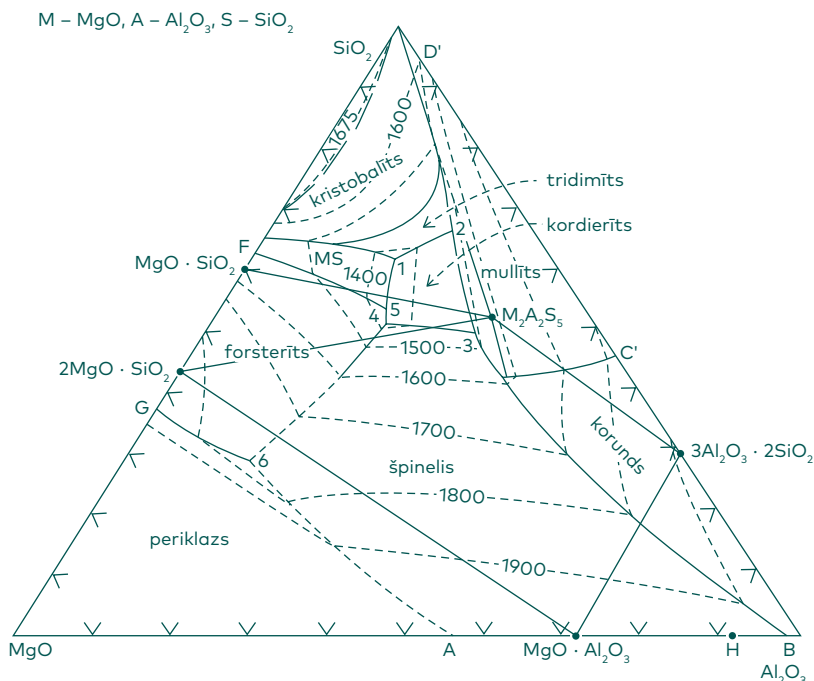
Kā redzams no Kupravas māla paraugu sorbcijas spējas pārbaudēm, izejas šķīdumos ar kaitīgo jonu Cr^{3+} , Cu^{2+} un Zn^{2+} sākotnējo koncentrāciju 1–1,5 mg/l sorbcija ir ievērojama, un šo jonu koncentrācija šķīdumā pēc 24 h ir samazināta, sasniedzot pat zemāku vērtību par maksimāli pieļaujamo koncentrāciju (0,15 mg/l) ūdeņos, kas izveidojušies galvanizācijas procesā. Kā redzams, Cr^{6+} jona sorbcija nav notikusi. Tas ir saistīts ar tā izmēra nesavietojamību ar mālu mikroslāņu starplākšņu attālumu, kas ir mazāks par šī jona izmēriem.



2. att. Cr^{3+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} un Zn^{2+} jonu koncentrācijas izmaiņas piesārņotos galvaniskos ūdeņos pēc 24 h apstrādes ar dehidratizētiem Kupravas māliem.

C. Mālu un citu Latvijas minerālo izejvielu pielietojums poru saturošas augsttemperatūras keramikas izstrādei

Šādas keramikas izstrādei, izmantojot Latvijas minerālās izejvielas (illītu mālus, dolomītu, kvarca smiltis), ir pielietota kompleksa pieeja, izejot no tradicionāli iegūto augsttemperatūras kristālisko savienojumu veidošanās paaugstinātās temperatūrās, kas parādītas fāžu līdzsvara diagrammās. Tradicionāli viena no keramikas materiālu fāžu veidošanās pamatsistēmām ir $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. 3. att. parādīti savienojumi, kas



3. att. Kristālisko fāžu veidošanās sistēmā MgO-Al₂O₃-SiO₂.

veidojas šajā sistēmā no oksīdu maisījuma attiecīgās koncentrācijās un pie attiecīgas apdedzināšanas temperatūras [9].

Kā redzams, dažādu sastāvu augsttemperatūras savienojumu veidošanās iespējas sistēmā MgO-Al₂O₃-SiO₂ ir lielas. Šie savienojumi mainās, galvenokārt atkarībā no izejas maisījuma sastāva un apdedzināšanas temperatūras. Var izšķirt daudzus iespējamus sastāvus, kas iegūti dažādām pielietoto izejvielu kombinācijām. Viena no dominējošām fāzēm, kurai ir liela praktiska nozīme ir kordierīts. Kordierīta struktūras formula Mg₂Al₃[AlSi₅]O₁₈ norāda uz šādu oksīdu masu attiecību: MgO – 13,78 masas%, Al₂O₃ – 34,86 masas%, SiO₂ – 51,36 masas%.

MgO un Al₂O₃ saturoši izejvielu maisījumi parasti augstās temperatūrās veido magnija špineli MgAl₂O₄, savukārt MgO un SiO₂ maisījumi veido enstatītu MgSiO₃ vai forsterītu Mg₂SiO₄.

Literatūrā nav sastopami pētījumi par keramikas sintēzi, kuras kristālisko fāzi veidotu kordierīts, špinelis vai enstatīts un kura tiktu iegūta, izmantojot dabas minerālās izejvielas – illītus saturošos mālus un dolomītu maisījumā ar sintētiskām izejvielām, lai atdarinātu šo minēto savienojumu stehiometriju. Problēma, acīmredzot, ir apstākļi, ka dabas minerālo izejvielu klātesamība saķepināšanas procesā veicina ne vien domātās kristāliskās fāzes veidošanos, bet ģenerē arī pietiekama

I. tabula

Izejvielu maisījumu komponentes (masas daļas) porainas keramikas ieguvei ar dominējošu špineļu kristālisko fāzi

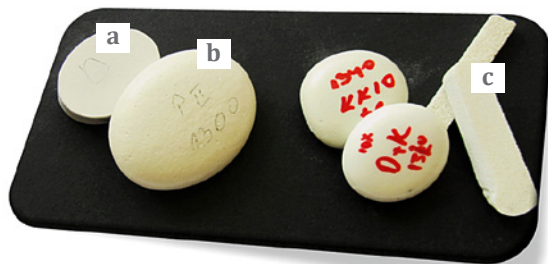
Sintētiskās izejvielas			Dabas minerālās izejvielas			Piezīmes: izmantoto mālu atradnes
MgO	K ₂ CO ₃	γ-Al ₂ O ₃	Bāles smiltis	Kranciema dolomīts	Māls	
8,2–9,5,	4,5–6,5	22,6–28,8	31,4–35,7	6,5– 8,2	4,5–8,2	Spartaka, Kalnciema, Kupravas, Lažas

daudzuma gāzveida un šķidrās fāzes, kas šī parauga dzesēšanas procesā nodrošina noteiktu porozitāti saķepinātajā paraugā. Šis pieņēmums (hipotēze) bija par pamatu poru keramikas izstrādei, pielietojot minerālās izejvielas. Šāda pieeja nodrošina poru un domātās kristāliskās fāzes veidošanos, bet nenodrošina iegūtā poru saturošās keramikas parauga stingri noteikta poru diapazona ieguvi, kā arī atkārtotamību.

Izejas komponentu daudzumi tika izvēlēti tādās attiecībās, lai nodrošinātu ne vien kristālisko fāžu veidošanos, bet lai arī akcentētu poru veidošanos un iegūtu augsttemperatūras keramisku porainu materiālu (kura kristālisko fāzi veidotu kordierīts, špinelis vai enstatīts). Šo materiālu nodomāts iespējami pielietot gaisa aizsardzībai no izplūdes dūmgāzēm (auto izplūdes gāzes, no dažādu ražošanas procesu dūmi u. c.), kā arī šķidru substanču filtrēšanai/attīrīšanai no piemaisījumiem u. c.

Pētīto paraugu ar prognozētās špineļu kristāliskās fāzes [10]–[12] veidošanos izejvielu maisījumi parādīti I. tabulā.

Paraugi tika saķepināti 1 h 1200–1400 °C temperatūrās. Vērā ņemami rezultāti tika novēroti, sākot ar saķepināšanu 1300 °C un 1350 °C

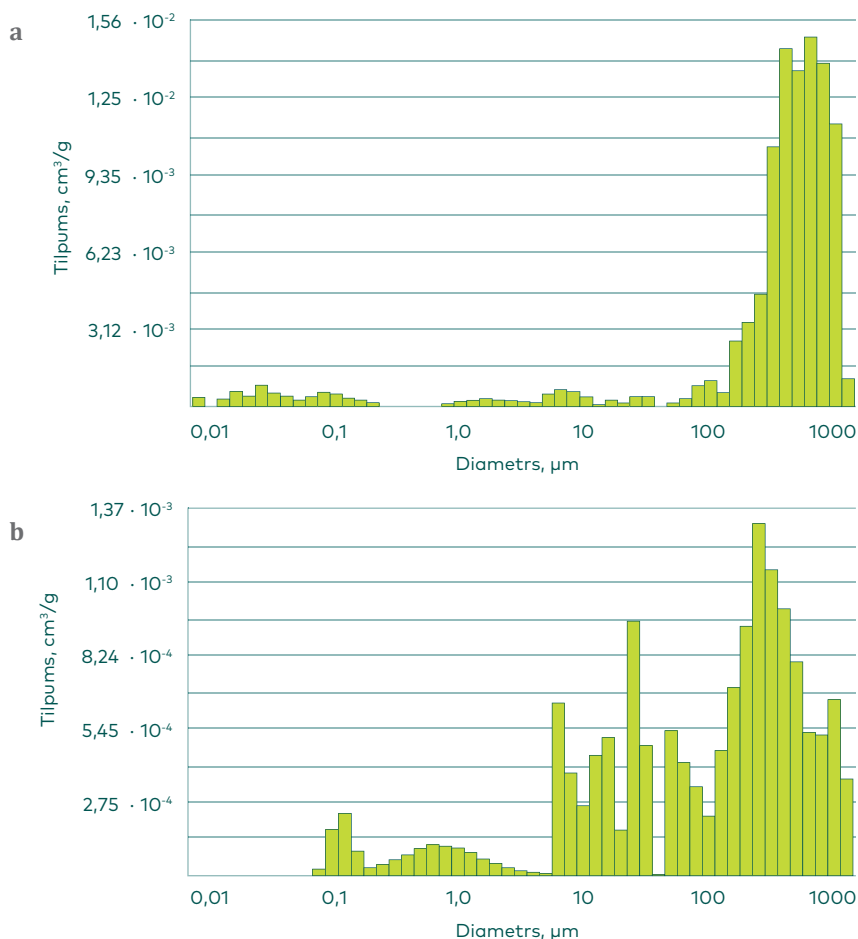


4. att. Poras saturošu 1300 °C temperatūrā saķepinātu keramikas paraugu vizualizācija: neapdedzināts paraugs (a), apdedzināts paraugs (b) un tā šķelums (c).

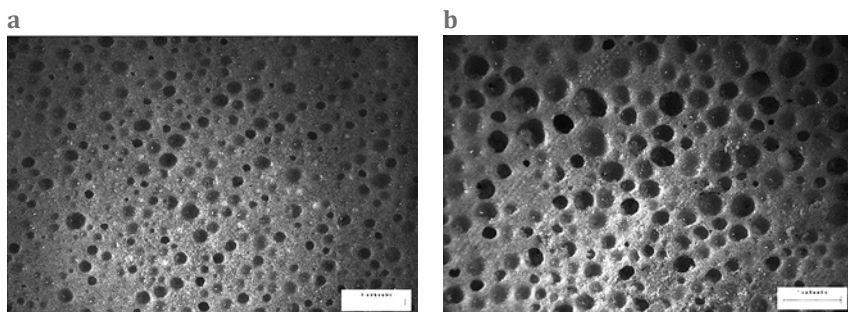
temperatūrās. Kā redzams 4. att., paraugu izmēri pieaug un ir novērojama poru veidošanās.

Pielietojot šādu poru keramikas saķepināšanas tehnoloģiju, veidojas makroporainība ar poru izmēriem ≤ 1 mm, kā redzams 5. att. un 6. att. Tomēr gan poru izmēri, gan arī poru kopējais tilpums nav stingri kontrolējams, kā tas varētu būt, ja poras tiktu veidotas parauga formēšanas procesā.

Kā redzams 5. att. un 6. att., keramikas materiāla paraugi ar Kupravas māla piedevu izejas maisījumos raksturojami ar porainu drumstalu un vizuāli saskatāmām makroporām (līdzīgs poru diferenciālais sadalījums ir arī paraugos ar Lažas mālu piedevām). Dominējošās ir divu veidu



5. att. Poru diferenciālais sadalījums paraugā (Kupravas māla piedeva 10 masas%), kas saķepināts 1320 °C (a) un 1340 °C temperatūrā (b).

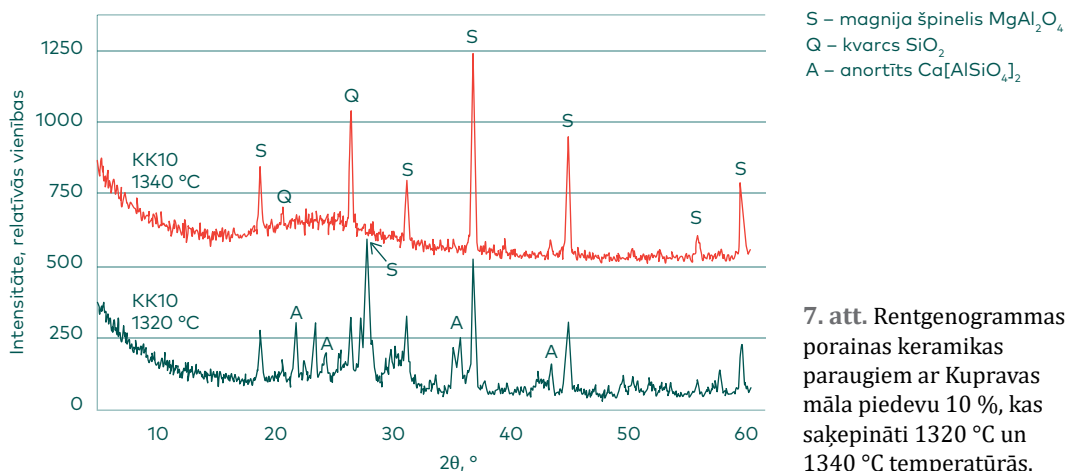


6. att. Porains keramikas parauga, kas saķepināts 1320 °C, optiskā mikroskopa fotogrāfija (a), kā arī tas pats pie 1340 °C (b).

poras – mezoporas (no 0,1 μm līdz 10 μm) un makroporas (no 10 μm līdz 1000 μm).

Kā rāda rentgenogrāfiskie pētījumi šādas porainā keramikā dominējošā kristāliskā fāze ir augsttemperatūras savienojums – magnija špinelis $MgAl_2O_4$, savukārt pavadošās fāzes ir kvarcs SiO_2 un anortīts $Ca[AlSiO_4]_2$, 7. att.

Saķepināšanas temperatūras paaugstināšana paraugam KK10 no 1320 °C uz 1340 °C (skat. 7. att.) veicina kristālisko fāžu daudzuma samazināšanos, saglabājoties dominējošai magnija špinēļa fāzei. Kristāliskā fāze anortīts pie 1340 °C ir sadalījusies, veidojot stiklveida fāzi, uz ko norāda pie atstarošanas leņķa $2\theta \sim 25\text{--}30^\circ$ izveidojies ‘amorfa’ izliekums. Savukārt šīs izmaiņas veicina poru tilpuma palielināšanos, kā arī poru izmēru nelielu izmaiņu mazāko poru virzienā. To parāda poru diferenciālais sadalījums, skat. 5. att. un 6. att. Ir arī konstatēts, ka paraugos

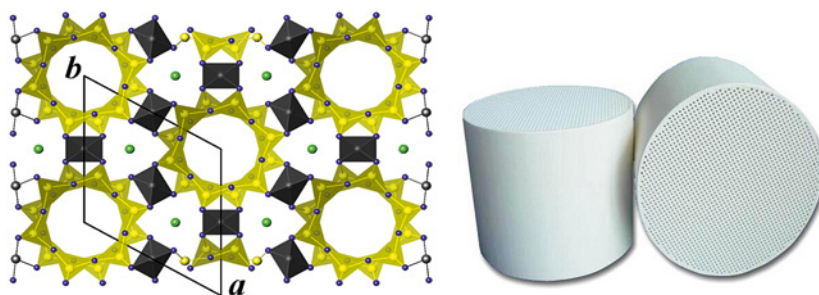


7. att. Rentgenogrammas porains keramikas paraugiem ar Kupravas māla piedevu 10 %, kas saķepināti 1320 °C un 1340 °C temperatūrās.

ar Lažas māla piedevu nav būtisku atšķirību kristālisko fāžu sastāvā, salīdzinot ar Kupravas māla piedevu.

Būtiski ir atzīmēt, ka augstāk minētie rezultāti iegūti, pielietojot četru atradņu mālus kā piedevas (Spartaka/Ānes, Kalnciema, Kupravas un Lažas atradnes), saglabājot nemainīgu pārējo sastāvdaļu masu attiecību. Šāda pieeja ļāva iegūt secinājumus par katra pielietotā māla ietekmi uz poru veidošanos keramikas paraugos. Varētu domāt, ka saistībā ar poru veidošanos mālu (ar dažādu ķīmisko un mineraloģisko sastāvu) atradņu izvēlei ir nozīme. Konstatēts, ka stiklveida fāzes un līdz ar to arī poru veidošanos ievērojami ietekmē Kupravas māls, mazākā mērā – Lažas māls. Ānes atradnes māli neveicina poru veidošanos. Korelējot šos rezultātus ar mālu ķīmisko sastāvu, var secināt, ka liela nozīme ir dzelzs oksīda saturam sastāvā, kā arī katra atsevišķa oksīda daudzumam. Šie oksīdi var veidot eitektisku maisījumu, veicinot tādas viskozitatētes šķidrās fāzes veidošanos, kas dzesēšanas procesā var 'iekapsulēt' izveidojušās poras. No šī viedokļa par sevišķi optimālām ir atzīmējamas Kupravas un Lažas atradņu mālu piedevas.

Poras saturoša keramika ar kordierīta ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) kristālisko fāzi raksturojama kā termisku triecienu izturīga keramika, kurai vienlaicīgi piemīt arī laba spiedes izturība, relatīvi zemi siltumvadāmības un sevišķi lineārās termiskās izplešanās ($1,5 \cdot 10^{-6}$ – $4,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) koeficienti. Šī materiāla īpašības nodrošina tā struktūra, kurā dominējošā kristāliskā fāze ir augsttemperatūras α -kordierīts, kas ir veidots no 6-locekļu $[SiO_4]^-$ gredzeniem un $[AlO_4]^-$ tetraedriem, kas saistīti ar $[AlO_6]^-$ oktaedriem un, negatīvo lādiņu kompensācijai realizējoties ar Mg^{2+} joniem, kas izvietoti starp šiem daudzskaldņiem. Struktūras shematiskais attēlojums ir parādīts 8. att., kuram blakus novietots kordierīta šūnveida materiāls auto izplūdes gāzu attīrīšanai. Šādu materiālu, kā arī cita veida filtrējošu un arī katalizatoru augsttemperatūras materiālu izstrādi nodrošina kordierīta struktūra. Savukārt blīvu kordierīta materiālu, kam



8. att. Kordierīta struktūras shematiska attēlojums [14] un šūnveida kordierīta materiāls auto izplūdes gāzu attīrīšanai.

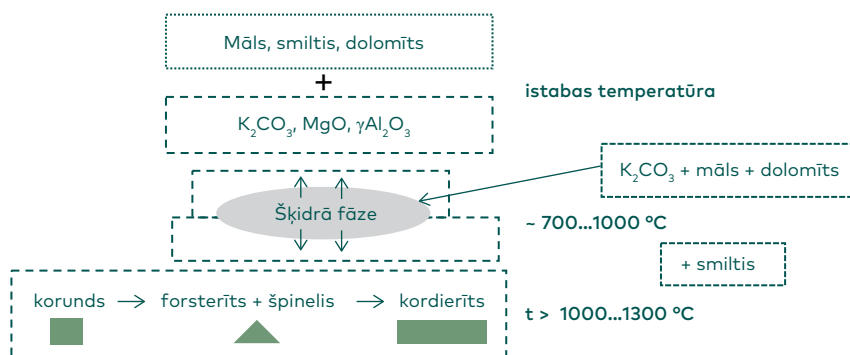
piemīt zema dielektriskā konstante ($\epsilon \approx 4$) un zema elektrovadītspēja (pretestība $\rho > 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$), pielieto kā izcilu dielektriķi mikroelektronikā.

Dabā šis minerāls ir reti sastopams, to parasti iegūst sintētiskā ceļā, saķepinot izejvielu maisījumu paaugstinātās temperatūrās cietvielu reakciju rezultātā, vai arī iegūstot no attiecīga stiklveida kausējuma tā kristalizācijas rezultātā, vai sola-gela procesā, piemēram, [15], [16]. Pielietojot sintētiskās izejvielas, var plaši variēt kordierīta īpašības un līdz ar to arī pielietošanas iespējas. Ne mazāk svarīgs faktors ir arī tā ieguves izmaksu samazinājums, it sevišķi tas attiecas uz saķepināšanas temperatūras samazinājumu. Tradicionāli kordierīts tiek sintezēts (saķepināts) aptuveni 1350–1400 °C temperatūrā un veidojas cietvielu reakciju rezultātā. Tā saķepināšanas temperatūras pazemināšanai oksīdi tiek aizstāti ar attiecīgiem sāļiem, hidroksīdiem u. c. (piemēram, MgCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$) vai arī dabas materiāliem, piemēram, talku, mālu minerāliem (kaolinītu, sepiolītu, vermikulītu u. c.), ražošanas atlikumiem un citām šķidrās fāzes veidošanās veicinošām piedevām saķepināšanas procesā (B_2O_3 , P_2O_5 , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , $\text{Fe}(\text{II})$ un $\text{Fe}(\text{III})$ savienojumiem u. c.).

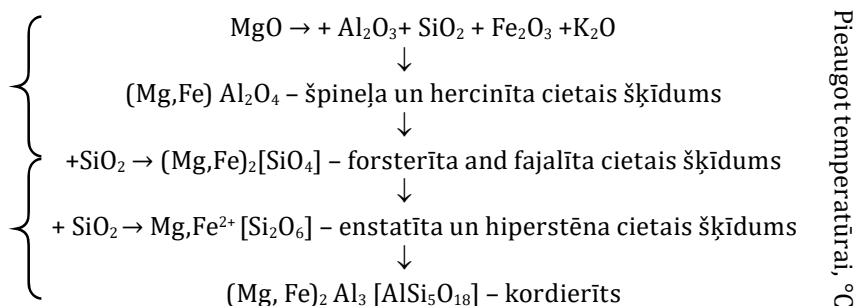
Nav zināmi sistemātiski pētījumi par illītu saturošu mālu izmantošanu kordierīta sintēzei. Parasti illīta māli tiek pievienoti ap 35 % daudzumā tradicionālai akmens masas keramikai, kas tiek iegūta no laukšpata, smiltīm un grūti kūstošiem māliem [20]. Bet nav zināmi gadījumi, kad šie māli, kā arī dolomīts un kvarca smiltis ir izmantoti kopā ar sintētiskiem savienojumiem augsttemperatūras keramikas (kordierīta, špineļa vai enstatīta) izstrādē. To kopējais pievienotais daudzums nedrīkstētu pārsniegt 50–55 %. Pretējā gadījumā keramikas materiālā pieaug amorfās fāzes daudzums, kas samazina keramikas mehāniskās un termiskās īpašības. Dotajā pētījumā ir parādīta kordierīta fāzi saturošas porainas keramikas izstrāde, pielietojot Latvijas minerālās izejvielas – vairāku atradņu illītu mālus, kā arī kvarca smiltis, dolomītu un ķīmiskos savienojumus, lai nodrošinātu kordierīta veidošanos.

Poras saturoša kordierīta keramikas izejvielu maisījumu sastāvā ir ~ 50 % minerālo izejvielu (illītu māli, kvarca smiltis, dolomīts) un 50 % sintētisko izejvielu (MgO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, K_2CO_3). To procentuālās attiecības dotas II. tabulā, bet 9. att. shematiski ir parādīta reakciju secība, kas notiek (vai arī var notikt) šādā maisījumā paaugstinātā temperatūrā [5] līdz maksimālai temperatūrai 1300 °C.

Kordierīta fāzes attīstību atkarībā no temperatūras un, ņemot vērā kristālisko fāžu veidošanās secību un izejot no to simetrijas lieluma, var aprakstīt sekojošu shematisku reakciju veidā (piemēram, sastāvam II, 3. tabula). Pēc illīta sadalīšanās aptuveni 700 °C temperatūrā un dolomīta sadalīšanās 800–900 °C temperatūrā veidojas šķidrā fāze un notiek jonu difūzijas process, veidojot jaunus savienojumus, kuru veidošanās secību var aprakstīt sekojoši:



9. att. Augsttemperatūras fāžu veidošanās secība keramikā no jaukta sintētisko izejvielu (aptuveni 50 masas%) un minerālo izejvielu maisījuma.



Savukārt paralēli notiek arī gāzveida fāzes veidošanās, notiekot zemāk shematiski parādītajām reakcijām. 750–900 °C temperatūrā vienlaicīgi sāk sadalīties karbonātus saturošie minerāli:

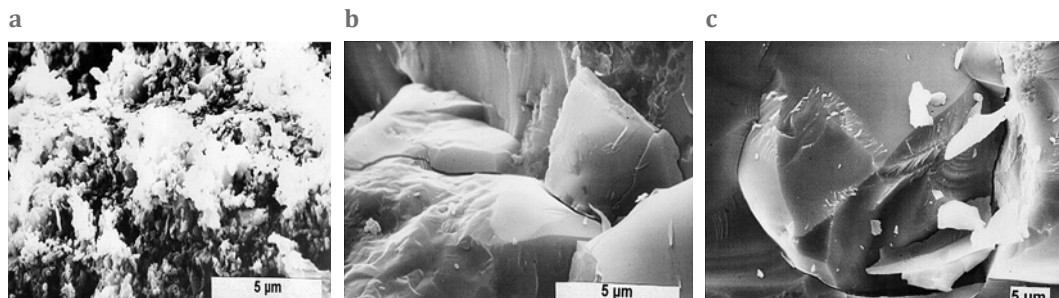
- $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{MgO} + 2 \text{CO}_2 \uparrow$;
- Fe^{3+} reducējas par Fe^{2+} .

Praktiskos pētījumos ir veidotas dažādu sastāvu kompozīcijas. Piemēram, II. tabulā ir parādīti izejas maisījumu sastāvi blīvas kordierīta

II. tabula

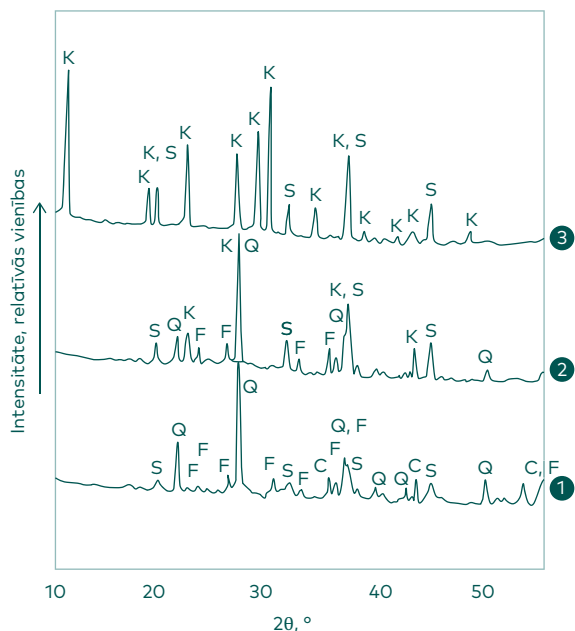
Izejas maisījumu kompozīcijas blīvas kordierīta keramikas izstrādei, masas%

Paraugs	MgO	K ₂ CO ₃	γAl ₂ O ₃	Minerālās izejvielas		
				Kvarca smiltis	Dolomīts	Illītu māls (B)
0	12,0–12,5	7,1–7,5	33,5–34,0	46,0–47,0	–	–
I	11,5–12,3	6,5–7,0	30,5–31,8	42,0–43,0	4,5	4,5
II	10,3–11,2	5,8–6,2	27,2–28,5	39,0–40,5	8,2	8,2
III	8,5–9,0	5,1–5,8	24,1–24,8	33,5–34,7	14,0	14,0



10. att. Skenējošās elektronu mikroskopijas attēli: kordierīta kristāliskās fāzes veidošanās sastāvam I atkarībā no saķepināšanas temperatūras: a – 1100 °C, b – 1200 °C, c – 1300 °C.

keramikas iegūšanai, bet III. tabulā ir parādīti sastāvi poras saturošas kordierīta keramikas izstrādei. Kā redzams, porainas keramikas izejas maisījumos ir ievērojami palielināts mālu daudzums, savukārt samazināts kvarca smilšu daudzums, ievadot $MgCO_3$ un $Al(OH)_3$ kā aktīvas kordierīta stehiometriju veidojošas komponentes (III. tabula). Šīs izmaiņas vērstas uz hipotēzi par šķidrās fāzes veidošanās veicināšanu, kuras



K – kordierīts ($Mg, Fe^{2+}Al_3_2[AlSi_5O_{18}]$)
S – špinelis $MgFe_2O_4$
F – forsterīts ($Mg, Fe)_2[SiO_4]$
Q – kvarcs SiO_2
A – korunds $\alpha-Al_2O_3$

11. att. Pulvera maisījuma I rentgenogrammas dažādās temperatūrās saķepinātiem paraugiem: 1 – 1100 °C, 2 – 1200 °C, 3 – 1300 °C.

viskozitāte nodrošinātu izveidojošos poru 'iekapsulēšanu' keramiskajā matricā dzesēšanas procesā.

Kordierīta kristāliskās fāzes morfoloģijas veidošanās šajā keramikā pie dažādām saķepināšanas temperatūrām parādīta 10. att.

Šie skenējošās elektronu mikroskopijas (SEM) attēli liecina, ka sastāva I, kas saķepināts 1100 °C temperatūrā, struktūrā dominē kristāliskā fāze ar vāji izteiktām kristālu formām (10. a att.). Pieaugot apdedzināšanas temperatūrai līdz 1200 °C un sevišķi līdz 1300 °C (10. b att. un 10. c att.), ir redzami labi izveidojušies balti pelēcīgi idiomorfi kordierīta kristāli ar vāju skalnību pa prizmas plakni (010) un gliemežveidīgu lūzumu paraugam, kas apdedzināts 1300 °C temperatūrā. Šādu idiomorfu prizmatisku kristālu veidošanās ir saistāma ar to, ka kordierīta anjonu daļu veido sešlocekļu gredzens $[\text{AlSi}_6\text{O}_{18}]^{-13}$, kas orientēts perpendikulāri *c* kristaloķīmiskajam virzienam. Šos sešlocekļu gredzenus savā starpā saista Mg^{2+} , Fe^{2+} un Al^{3+} joni [14].

Kā redzams no rentgenstaru difraktogramām (11. att.), kordierīts veidojas no pulvera maisījuma I temperatūrās sākot no 1200 °C, reaģējot kvarcam un forsterītam. Temperatūru intervālā no 1200 °C līdz 1300 °C iespējama arī starpfāžu (enstatīta un hiperstēna cieto šķidrumu) veidošanās, kuras rentgenogrāfiski nav konstatētas. 1300 °C temperatūrā ir izveidojies keramisks materiāls, kura dominējošā kristāliskā fāze ir kordierīts.

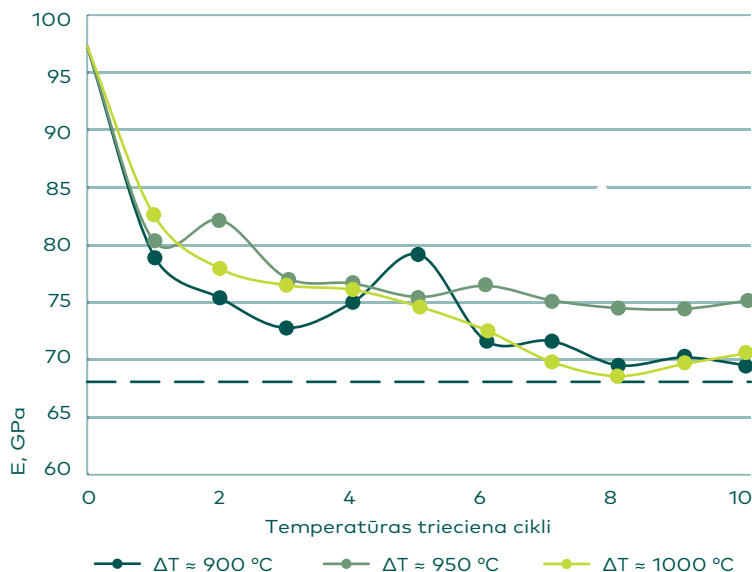
Raksturīgākā kordierīta keramikas īpašība ir tās zemais lineārās termiskās izplešanās koeficients $2 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, kas nodrošina augstu termiskā trieciena izturību. Termiskā trieciena izturība šajā darbā ir noteikta kā elastības moduļa (Junga moduļa) pieļaujamā samazināšanās pēc straujiem parauga uzkaršanās-atdzesēšanas cikliem. Tā pieļaujama ne vairāk par 30 % [18]. Šie rādītāji ir noteikti pēc, piemēram, kordierīta keramikas parauga I pakļaušanas straujas uzkaršanās un atdzesēšanas režīmam 10 ciklus ar elastības moduļa mērījumu un novērtējumu pēc katra cikla.

Dotajam paraugam šis vērtības iekļaujas pieļaujamās robežās [18], kā tas ir parādīts 12. att.

III. tabula

Izejas maisījumu kompozīcijas poru kordierīta keramikas izstrādei, masas%

Paraugs	Pielietoti māli no atradnes	Māli	Kvarca smiltis (Bāle)	MgCO ₃	Al(OH) ₃
A5	Apriķi	33,6	22,5	16,0	27,2
N5	Nīcgale	33,2	24,2	17,0	26,2
N2	Nīcgale	18,7	32,0	18,9	30,3



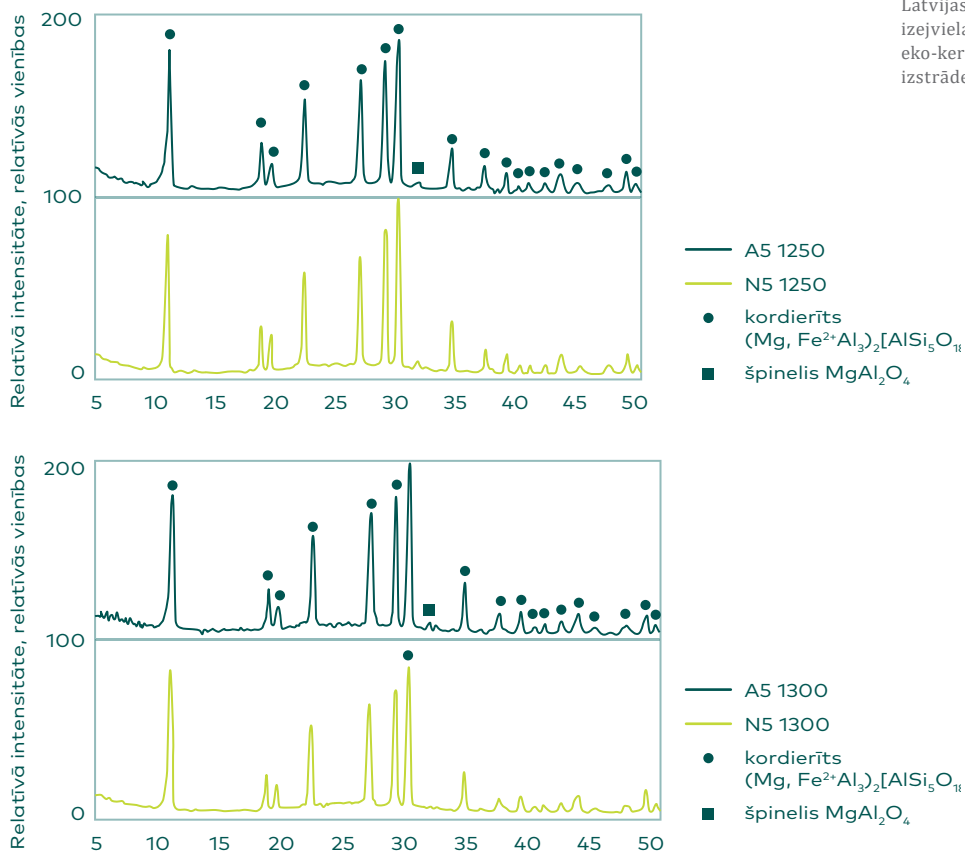
12. att. Elastības moduļa izmaiņas paraugam I pēc 10 uzkarsēšanas-dzesēšanas cikliem.

Kā augstāk atzīmēts, lai veidotos gāzveida fāze (poras), sastāvos galvenokārt izmainīta mālu un kvarca smilšu attiecība, pieaugot mālu saturam izejas maisījumos un vienlaicīgi ievadot maisījumā arī MgCO_3 un $\text{Al}(\text{OH})_3$, lai nodrošinātu kordierīta veidošanās stehiometriju gala produktā. Kā rāda rentgenogrāfiskā fāžu analīze (13. att.) kordierīta fāze ir labi izveidojusies jau $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā, un tās daudzums būtībā nemainās temperatūrai pieaugot līdz $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kā pavadošā fāze šajos sastāvos ir izveidojusies arī otra augsttemperatūras fāze – špinelis MgAl_2O_4 . Vizuāli šajos paraugos var novērot arī stiklveida fāzes klātbūtni.

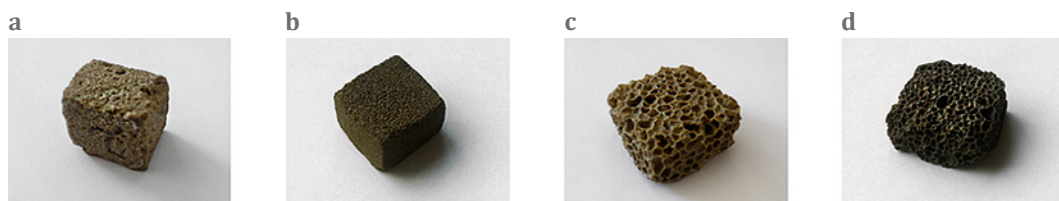
Paraugu fotoattēli ir redzami 14. att. Paraugiem tumšo toni dod Fe jonu klātiešana illīta mālos, un vizuāli redzama arī poru klātbūtne.

SEM attēli (15. att.) savukārt parāda, ka poras ir dažu simtu mikronu lielas un ka iegūtie paraugi no porainības viedokļa ir makroporaini keramikas materiāli un var kalpot kā augsttemperatūras filtri, iespējams arī kā augsttemperatūras izolācijas materiāli. Paraugu atvērtā porainība ir 30–60 %. Tas gan faktiski neraksturo materiāla filtrēšanas spēju – šajā aspektā būtisks ir caurejošo poru tilpums.

15. att. ir parādīti divi $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā saķepināti paraugi N5 un A5, kas iegūti no maisījumiem, kuros kā poru veidotāji izmantoti Nīcgales (paraugi N5) un Apriķu (paraugi A5) atradņu māli. Ir redzams, ka poru izmēri/morfoloģija atšķiras. Keramikas paraugam, kas iegūts no

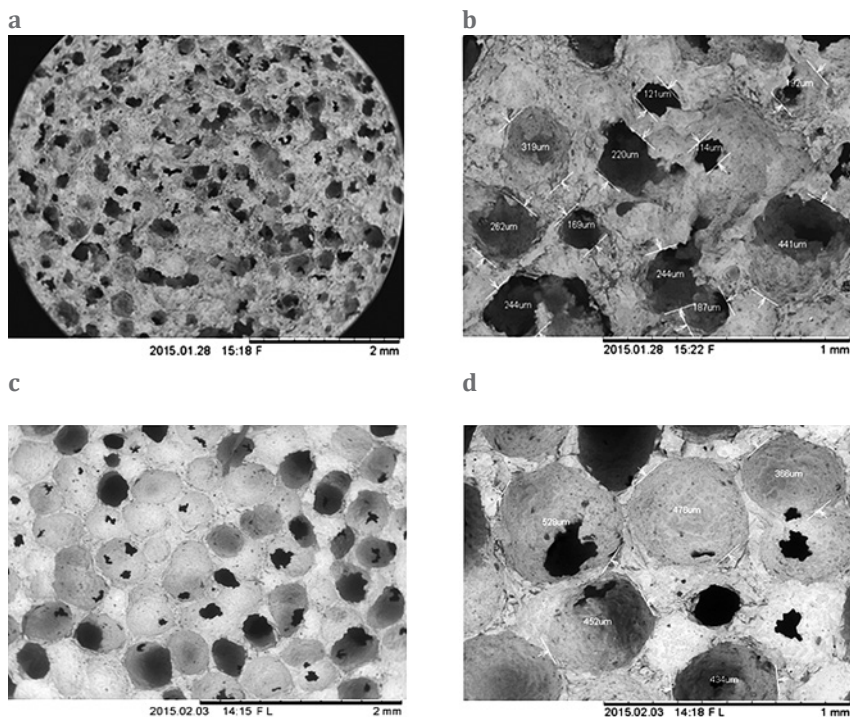


13. att. Paraugu A5 un N5, kas sažepināti 1250 °C un 1300 °C temperatūrās, rentgenogrammas.



14. att. Paraugu N5 (a un c) un A5 (b un d) fotogrāfijas. Paraugi sažepināti 1250 °C (a un b) un 1300 °C (c un d) temperatūrās.

maisījuma ar Nīcgales atradnes mālu, poras ir sīkākas, ar vidējo izmēru ap 240 μm , un ir relatīvi vienmērīgi sadalītas. Savukārt Apriķu māla klātienē ir izveidojušās lielāka izmēra poras, kuras ir aptuveni divas reizes lielākas. Poru sferolītu forma labāk ir veidota paraugam A5, poru



15. att. 1250 °C temperatūrā saķepinātu paraugu N5 (a, b) un A5 (c, d) SEM attēli.

sieniņas ir cieši savietotas. Parauga N5 poru forma ir neizteikti elipsoīdveida vai arī neregulāra. Lielāki vai mazāki atvērumi/tukšumi norāda uz caurejošo poru klātesamību. Tas ļauj izdarīt secinājumus par iespēju šo poraino keramiku pielietot kā filtrēšanas materiālu, tajā skaitā pie paaugstinātām (≤ 600 °C) temperatūrām.

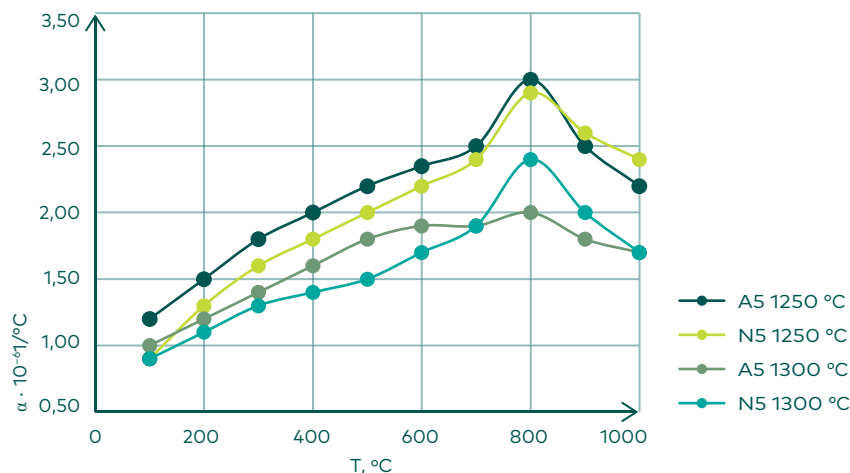
IV. tabulā ir dotas dažas poru keramikas īpašības, tai skaitā ir redzams, ka paaugstinot saķepināšanas temperatūru tikai par 50 grādiem un

IV. tabula

Poras saturošu keramikas paraugu raksturīgās īpašības

Paraugs un tā maksimālā saķepināšanas temperatūra, °C	Šķietamais blīvums, g/cm ³	Vajājā porainība, %	Spiedes izturība, MPa
N5, 1250	1,46	29,17	20,52
A5, 1250	1,25	39,03	16,48
N5, 1300	1,02	58,80	< 5,0*
A5, 1300	0,92	63,91	< 5,0*

* – lielumu nevar noteikt.



16. att. Poras saturošas kordierīta keramikas paraugu lineārā termiskā izplešanās koeficienta izmaiņas atkarībā no temperatūras.

pieaugot poru kopējam tilpumam, arī paraugu šķietamais blīvums samazinās, vienlaicīgi samazinoties arī spiedes izturībai (IV. tabula).

Kopā ar porainības un poru izmēru palielināšanos, paaugstinot saķepināšanas temperatūru, likumsakarīgi samazinās cietās fāzes un gāzveida (poru) fāzes attiecība. Tādēļ arī redzams, ka šķietamais blīvums ievērojami samazinās (V. tabula). Tas tuvinā šo materiālu augsti porainiem 'viegliem' materiāliem, kam piemīt zema izturība (<5 MPa), kas ierobežo to pielietojumu. Pazeminot saķepināšanas temperatūru līdz 1250 °C, šīs poru keramikas spiedes izturība ievērojami pieaug līdz pat aptuveni 20 MPa, vienlaicīgi palielinoties arī tās šķietamajam blīvumam. Šīs īpašības varētu nodrošināt keramikas plašu pielietojumu.

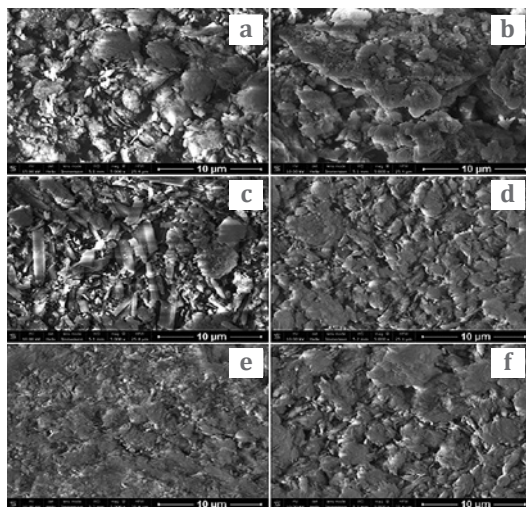
Lineārā termiskā izplešanās koeficienta (LTIK) vērtības šiem keramikas paraugiem ir zemas (16. att.). Pieaugot temperatūrai, kā arī atkarībā no izmantotā māla LTIK vērtības ievērojami izmainās. Izveidojoties amorfai/šķidrāi CaO-K₂O-SiO₂ saturošai fāzei aptuveni 800 °C temperatūrā LTIK vērtības likumsakarīgi strauji pieaug, kas norāda arī uz poru veidošanās intensitāti. Tomēr tas arī ierobežo pielietojumu – ne augstākās temperatūrās kā aptuveni 600 °C.

D. Illītu mālu apstrāde to pielietošanas dažādošanai (ģeopolimēru metode)

Ir veikti relatīvi plaši pētījumi par illītu mālu ķīmisku, mehānisku, termisku un hidrotermālu apstrādi ar nolūku 'vājināt' vai 'sagraut' mālainā minerāla illīta struktūru, lai attīstītu keramikas materiālu izstrādi pie

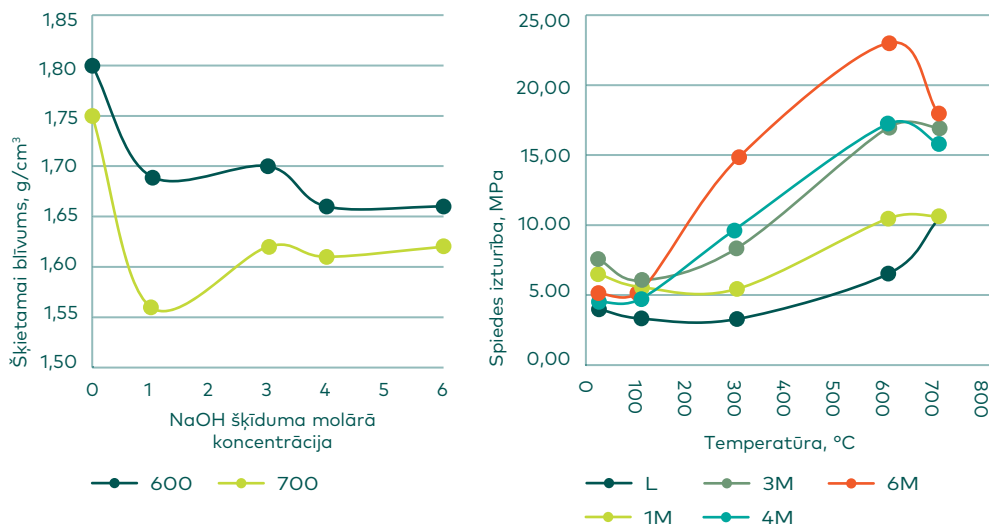
pazeminātām temperatūrām, salīdzinot ar tradicionālām. Ir zināms [23], ka 1:1 kārtaino mālu minerālu (piemēram, kaolinīta) struktūru apstrādes rezultātā var izmainīt tādējādi, lai oktaedriski koordinētais alumīnijs mainītu koordināciju no 6 uz 4, veidojot tetraedrisku $[AlO_4]$ grupējumu un līdz ar to kopēju 'amorfu' struktūras motīvu ar $[SiO_4]^{4-}$. Līdz ar šādu amorfas struktūras veidošanos, kaolinītu saturoši māli iegūst cietējošas/cementējošas īpašības zemās ($<60\text{ }^\circ\text{C}$) temperatūrās, uzrādot adekvātas mehāniskās īpašības. Illīti, 2:1 kārtainie mālu minerāli, šādām struktūras izmaiņām pakļaujas ļoti vāji. Un šo mālu apstrāde, it sevišķi ķīmiskā apstrāde ar sārnu, ietekmē tikai smilšaino un putekļaino (karbonātus saturošo) frakciju tādējādi, ka ir iespējams ievērojami pazemināt, piemēram, būvkeramikas apdedzināšanas temperatūru, sasniedzot pietiekami augstus iegūtās keramikas spiedes izturības rādītājus [24]. 17. att. ir parādīta dažādi apstrādātu illītu mikrostruktūras izmaiņas atkarībā no apstrādes veida. 18. att. ir parādīta keramikas paraugu, kas iegūti no ķīmiski apstrādāta illītu saturoša māla (Lažas atradne), spiedes izturības un šķietamā blīvuma izmaiņas atkarībā no apdedzināšanas temperatūras un apstrādei pielietotā NaOH sārma koncentrācijas.

Ir redzams, ka ievērojamākas mikrostruktūras izmaiņas ir $550\text{--}580\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā termiski apstrādātam illītam, kā arī ķīmiski ar 8 M NaOH apstrādātam illītam, kuros veidojas ceolīta grupas prizmatiski adatveidu minerāli – $Na_6(AlSiO_4)_6 \cdot 4H_2O$.



17. att. Dažādi apstrādātu illītu mikrostruktūru SEM attēli: (a) neapstrādāti illīts, (b) illīts apstrādāts ar 6 M NaOH šķīdumu, (c) illīts apstrādāts ar 8 M NaOH šķīdumu, (d) $580\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā apstrādāts illīts, (e) 72 h hidrotermāli apstrādāts illīts pie aptuveni 1 MPa spiediena aptuveni $170\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūras, (f) tas pats, bet apstrādes laiks ir 96 h.

No praktiskā viedokļa keramikas paraugu, kas iegūti no ķīmiski apstrādāta māla, būtiskā iezīme ir spiedes izturības pieaugums jau pie 600 °C paraugu apdedzināšanas temperatūras. Jau tad šis lielums sasniedz būvkeramikai adekvātas vērtības, samazinoties arī šķietamajam blīvumam.



III. Kopsavilkums

Parādīta Kupravas atradnes mālu slāņu pielietošanas iespēja atkritumu deponēšanas vietu noblīvēšanai. Noteikts, ka māla slāņa ūdens caurlaidība ir niecīga un ir $1,30 \cdot 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Šī vērtība atbilst normām un ir zemāka par standartos norādīto.

Kupravas māla paraugu sorbcijas spējas pārbaudes notekūdeņos, kas saistīti ar galvanisko tehnoloģiju izmantošanu un satur kaitīgus jonus (Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) 1–1,5 mg/l lielās koncentrācijās, parāda, ka šo jonu koncentrācija šķīdumā pēc 24 h ir samazināta līdz 0,02–0,05 mg/l, kas ir zemāk par maksimāli pieļaujamo koncentrāciju (aptuveni 0,1 mg/l).

Izmantota kompleksa pieeja Latvijas minerālo izejvielu (illītu mālu, dolomīta, kvarca smilšu) pielietošanai augsttemperatūras špineļu/kordietīta kristāliskās fāzes saturošas blīvas vai porainas keramikas izstrādei. Parādīts, ka saķepināšanas temperatūrā $\geq 1200 \text{ °C}$ atkarībā no konkrētās izejvielu kompozīcijas veidojas makroporas saturoša keramika ar tilpuma masu ap 1 g/cm^3 un zemu lineārās termiskās izplešanās koeficientu $1,0 \cdot 10^{-6}$ – $3,0 \cdot 10^{-6}$, K^{-1} atkarībā no izmantotās temperatūras.

Savukārt blīva kordierīta keramika raksturojama ar augstu elastības moduļa vērtību (98 GPa), kas pakļaujot paraugus 10 straujiem temperatūras maiņas cikliem 1000 °C/20 °C samazinājas līdz 65–70 GPa, kas saskaņā ar ASTM standartu norāda uz augstu termiskā trieciena izturību.

Ir noteikts, ka illīti, kā arī illītu māli neveido tipiskus ģeopolimērus. Tomēr ir novērojama koncentrētu sārņu iedarbība uz illītu māliem. Parādīts, ka ķīmiski apstrādātu illītu mālu pielietojums keramikas izstrādei varētu būt perspektīvs, jo apstrādes rezultātā ievērojami samazinās apdedzināšanas temperatūra, vienlaicīgi sasniedzot pietiekami augstas spiedes izturības vērtības – aptuveni 20 MPa.

Pateicības

Darba izstrādē piedalījušies: bakalauranti Ilmārs Apsītis un Inga Raubiška; maģistranti Karīna Zeiļa, Artūrs Korovkins, Mārtiņš Randers un doktorants Māris Rundāns

Pētījumi veikti, pateicoties **ERAF –projekta 1.1.1.1/16/A/077, (RTU 2587)** “Minerālu un sintētisko nanopulveru pielietojums keramikas modificēšanai un tās izstrādei” un **Valsts pētījumu programmas “Vie-tējo resursu ilgtspējīga izmantošana – jauni produkti un tehnoloģijas (NATRES un GEO)”** apakšprojekta “Jauni keramikas materiāli un tehnoloģijas” un “Zemes dziļu resursu izpēte dabisko izejvielu dažādošanai un jaunu tehnoloģiju izstrādei” (2010. g. – 2017. g.) finansējumam.

LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] P. Muralt, “Environmentally motivated materials research in ceramics,” In ICC2 Proceedings: Global Roadmap for Ceramics, 2008, p. 6.
- [2] K. Halada and R. Yamamoto, “The Current Status of Research and Development on Ecomaterials around the World,” *MRS Bulletin*, vol. 26, no. 11, pp. 871–879, Nov. 2001. <https://doi.org/10.1557/mrs2001.227>
- [3] O. Umezawa, K. Halada, and Y. Shinohara, “Ecomaterials in the Global Eco-Society: Present Situation and Future Prospects,” *Materials Science Forum*, vol. 555, pp. 1–7, 2007. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.555.1>
- [4] G. Sedmale, I. Sperberga, U. Sedmalis, and Z. Valancius, “Formation of high-temperature crystalline phases in ceramic from illite clay and dolomite,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, no. 15, pp. 3351–3355, Jan. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.10.012>
- [5] G. Sedmale, I. Sperberga, A. Actins, and A. Patmalnieks, “Development of Mullite and Cordierite Crystalline Phases in Ceramic from Mixed Compositions,” In Proc. of 1st Ceramics Congress, Global Roadmap – 2006, p. 8.
- [6] G. Sedmale, I. Šperberga, A. Hmeļovs, and A. Celms, “Dabas aizsardzībai motivēti keramikas materiāli, pielietojot Latvijas minerālās izejvielas,” *Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, vol. 19, pp. 78–87, 2009.

- [7] DIN 18130-1:1998-05. Baugrund - Untersuchung von Bodenproben; Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwerts - Teil 1: Laborversuche.
- [8] H. F. McMurdie and F. P. Hall, "Phase Diagrams for Ceramists: Supplement No. 1," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 32, no. s1, pp. 154–164, Dec. 1949. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1949.tb19765.x>
- [9] Н. А.Торопов, В. Барзаков, В. В. Лапин, "Диаграммы состояния силикатных систем," Leningrad, USSR: Наука, 1972.
- [10] W. R. Foster, "Contribution to the Interpretation of Phase Diagrams by Ceramists," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 34, no. 5, pp. 151–160, May 1951. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1951.tb11625.x>
- [11] J. Beresņeva, and G. Sedmale, "Poru keramika no jauktiem izejvielu maisījumiem," In 51. RTU Studentu zinātniskās un tehniskās konferences materiāli, 2010, pp. 164–165.
- [12] G.Sedmale, U. Sedmalis, I. Šperberga, and A. Korovkins, "Minerālo izejvielu pielietošanas pamatojums keramikas produktu un tehnoloģiju izstrādei," *Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, vol. 24, pp. 26–29, 2011.
- [13] G. Sedmale, I. Kuzņecova, and U. Sedmalis, "Augsttemperatūras poru keramika no jaukta sastāva izejvielu maisījumiem," *Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, vol. 26, pp.55–60, 2012.
- [14] W. D. Nesse, "Introduction to Mineralogy," New York, NY: Oxford University Press, 2000.
- [15] P. Rohan, K. Neufuss, J. Matějček, J. Dubský, L. Prchlík, and C. Holzgartner, "Thermal and mechanical properties of cordierite, mullite and steatite produced by plasma spraying," *Ceramics International*, vol. 30, no. 4, pp. 597–603, Jan. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.07.004>
- [16] R. Goren, C. Ozgur, and H. Gocmez, "The preparation of cordierite from talc, fly ash, fused silica and alumina mixtures," *Ceramics International*, vol. 32, no. 1, pp. 53–56, Jan. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.01.001>
- [17] R. Goren, H. Gocmez, and C. Ozgur, "Synthesis of cordierite powder from talc, diatomite and alumina," *Ceramics International*, vol. 32, no. 4, pp. 407–409, Jan. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.03.016>
- [18] ASTM C1525 - 04(2013). Standard Test Method for Determination of Thermal Shock Resistance for Advanced Ceramics by Water Quenching.
- [19] J. Zhou, Y. Dong, S. Hampshire, and G. Meng, "Utilization of sepiolite in the synthesis of porous cordierite ceramics," *Applied Clay Science*, vol. 52, no. 3, pp. 328–332, May 2011. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.02.001>
- [20] S. Ferrari, and F. Gualtieri, "The use of illitic clays in the production of stoneware tile ceramics," *Applied Clay Science*, vol. 32, no. 1–2, pp. 73–81, Apr. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.10.001>
- [21] U. Sedmalis, I. Šperberga, and G. Sedmale, "Simetrija un simetrisku lauku iedarbība," Riga, Latvia: RTU izdevniecība, 2008.
- [22] M. Rundans and I. Šperberga, "Porous Cordierite Ceramics from Natural Clays / Poraina kordierīta keramika no dabiskiem māliem," *Materials*

Science and Applied Chemistry, vol. 32, no. 1, pp. 33–38, Jan. 2015. <https://doi.org/10.1515/msac-2015-0006>

- [23] K. J. D. MacKenzie, D. R. M. Brew, R. A. Fletcher, and R. Vagana, "Formation of aluminosilicate geopolymers from 1:1 layer-lattice minerals pre-treated by various methods: a comparative study," *Journal of Materials Science*, vol. 42, no. 12, pp. 4667–4674, Jan. 2007. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0173-x>
- [24] G. Sedmale, M. Randers, M. Rundans, and V. Seglins, "Application of differently treated illite and illite clay samples for the development of ceramics," *Applied Clay Science*, vol. 146, pp. 397–403, Sep. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.06.016>

Gaida Sedmale, *Dr. habil. chem.*, asociētā profesore, vadošā pētniece. G. Sedmale ir vairāk kā 200 zinātnisko publikāciju autore stikla un keramikas ķīmijas un tehnoloģijas jomā. Viņa ir arī vairāk kā 50 Latvijas un Krievijas patentu autore. Pēdējo 20 gadu laikā viņa ir pētījusi gan jaunus augsttemperatūras, gan tradicionālos keramiskos materiālus. Viņa pasniedz studiju kursu "Smalkkeramikas ķīmija un tehnoloģija" un ir zinātniskā vadītāja bakalaura un maģistra darbiem. E-pasts: gaida-maruta.sedmale@rtu.lv
ORCID: 0000-0003-2672-304X

Māris Rundāns ieguva maģistra grādu ķīmijas tehnoloģijā 2012. g. (Rīgas Tehniskās universitāte, Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte). Pašlaik viņš turpina studijas doktorantūras līmenī Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē. Viņa zinātniskās interešu jomas ir augsttemperatūras keramika un to sintēzes metodes, pielietojot gan dabiskus, gan sintētiskus izejmateriālus. E-pasts: maris.rundans@rtu.lv
ORCID: 0000-0002-5801-1146

Mārtiņš Randers ir ieguvis maģistra grādu ķīmijas tehnoloģijā. M. Randers ir zinātniskais asistents Rīgas Tehniskās universitātes Silikātu materiālu institūtā. M. Randera zinātniskās interešu jomas ir mālu un keramisko materiālu izpēte. E-pasts: martins.randers@inbox.lv

Ingunda Šperberga, *Dr. sc. ing.* (1998), asociētā profesore, vadošā pētniece. I. Šperberga ir vairāk nekā 75 zinātnisko publikāciju autore, to skaitā arī 5 monogrāfiju un mācību grāmatu autore. Viņas interešu lokā ir kristalogrāfija, mineraloģija, Latvijas derīgie izrakteņi, kā arī silikātu fizikālā ķīmija. E-pasts: ingunda.sperberga@rtu.lv
ORCID: 0000-0002-7681-2203

Andris Cimmers, *Dr. sc. ing.*, vadošais pētnieks. A. Cimmera interešu lokā ir stikla pārklājumi (emaljas), zemtemperatūras keramika, poraina keramika, Latvijas derīgo izrakteņu (māls, karbonātu grupas minerāli) izmantošana. Viņš ir vairāk kā 40 zinātnisko publikāciju un Latvijas patentu autors.

E-pasts: andris.cimmers@rtu.lv

ORCID: 0000-0002-9141-1280

Latvijas minerālās
izejvielas
eko-keramikas
izstrādei

**Gaida Sedmale, Māris Rundāns, Mārtiņš Randers,
Ingunda Šperberga, A. Cimmers.**

Mineral Raw Materials of Latvia for Development of Eco-Ceramics.

The paper gives an insight into the possibilities to use Latvian mineral raw materials as a base or additives for the development of ceramic materials (eco-materials) with different application aspects, including showing the possibility of optimizing the technological processes of these materials towards the reduction of their firing temperature, thereby reducing the release of harmful gaseous effluents into the environment.

The results of the works that are reported in the period were obtained from 2007 to 2017. The following studies are reviewed and analyzed: the use of untreated clay for the sealing of waste deposits; the use of partly dehydrated clay for sorption of $\text{Cr}^{3+,6+}$, Zn^{2+} and Cu^{2+} , which have formed in galvanic processes; the development of porous high temperature ceramics from mixes of mineral raw materials and synthetic additives that provide a sufficient gas phase formation in the firing process and consecutively to form pores in obtained ceramic material; the use of illite clay additives to reduce the temperature of sintering of high temperature dense mechanical and thermally durable ceramics, as well as technological processes that ensure the production of porous, heat-insulating ceramic materials at reduced temperatures (geopolymer method).